

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012295 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/58
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009739
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-222510 2002 年 7 月 31 日 (31.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 浩司 (ABE, Koji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 服部 高之 (HATTORI, Takayuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 桑田 孝明 (KUWATA, Takaaki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 松森 保男 (MATSUMORI, Yasuo) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇

- 部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒160-0004 東京都新宿区四谷 2-1 4 ミツヤ四谷ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

(57) Abstract: A lithium secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode of artificial graphite or natural graphite and a nonaqueous electrolytic solution having an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, wherein 0.1 to 20 wt.% of a cyclohexylbenzene having a halogen atom bonded to the benzene ring thereof is contained in the nonaqueous electrolytic solution. This lithium secondary battery exhibits large electric capacity and excellent cycle characteristics.

(57) 要約: 正極、人造黒鉛もしくは天然黒鉛からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなり、非水電解液中に、0.1 ~ 20 重量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンが含有されているリチウム二次電池は、優れた電気容量とサイクル特性を示す。

明 細 書

リチウム二次電池

〔技術分野〕

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池に関する。

〔背景技術〕

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、このリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

特開平10-74537号公報には、リチウム二次電池の非水電解液にシクロヘキシルベンゼンを含む各種の炭化水素基で置換されたベンゼンなどの芳香族

化合物を少量添加すると、電池のサイクル特性や電気容量の向上が実現する旨の記載がある。

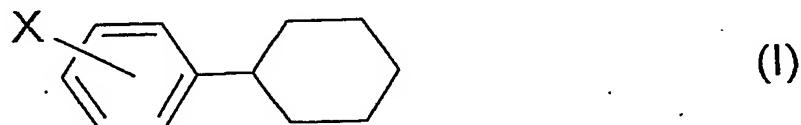
特開平 10-112335 号公報には、リチウム二次電池の非水電解液にフルオロベンゼンなどのフッ素含有芳香族化合物を少量添加すると、電池のサイクル特性が向上する旨の記載がある。

[発明の開示]

本発明は、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、正極、人造黒鉛もしくは天然黒鉛からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中が、0.1～20 重量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンを含むことを特徴とするリチウム二次電池にある。

本発明で用いるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンは、下記一般式 (I) :



(式中、Xは、ハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表される化合物 (特に、1-ハロゲノ-4-シクロヘキシルベンゼン) であることが望ましい。

[発明の詳細な説明]

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有されるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン (以下、シクロヘキシル-ハロゲノベンゼンともいう) において、ハロゲン原子はフッ素原子または塩素原子であることが好ましい。

上記シクロヘキシルーハロゲノベンゼンの具体例としては、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

非水電解液中に含有されるシクロヘキシルーハロゲノベンゼンの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.1~20重量%、好ましく0.2~10重量%、特に好ましくは0.5~5重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

本発明の非水電解液で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類や、γ-ブチrolactonなどのラクトン類、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、アジボニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチル、シュウ酸ジメチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-プロパンスルホン、グリコールサルファイト、ジビニルスルホンなどのS=O含有化合物などが挙げられる。

これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また複数（2種類以上）を組み合わせて使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせ、環状カーボネートとラクトンとの組み合わせ、複数の環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$

3、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用するでもよく、2種類以上組み合わせて使用するもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

本発明で用いる非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、シクロヘキシルハロゲンベンゼンのうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用するでも良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用するでも良い。

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

負極活物質としては、リチウムの吸蔵と放出が可能な黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛又は天然黒鉛が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛もしくは天然黒鉛を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用するでも良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、人造黒鉛もしくは天然黒鉛が粉末である場合には、エチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の

製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2Vより大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が4.3Vのような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、2.5V以上とすることができ、さらに2.8V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～3Cの定電流放電で使用する。また、本発明におけるリチウム二次電池は、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ と広い範囲で充放電することができるが、好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガスケットなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上）を備えつけても良い。

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。

[実施例1]

[非水電解液の調製]

EC:DEC（容量比）=3:7の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-フルオロ-

4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%となるように加えた。

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO₂（正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。

このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、シクロヘキシル-ハロゲンベンゼンを添加しない1M LiPF₆-EC/DEC（容量比3/7）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.9%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例2〕

添加剤として、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例3〕

添加剤として、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は

90.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔比較例1〕

EC:DEC(容量比)=3:7の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。このときシクロヘキシルベンゼン化合物は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は82.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例4〕

添加剤として、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の放電容量維持率は92.4%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例5〕

添加剤として、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.0%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例6〕

添加剤として、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔実施例7〕

添加剤として、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は88.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

〔比較例2〕

添加剤として、フルオロベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用した

ほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 82.9% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

添加剤として、シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して 5.0 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 83.1% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

〔実施例 8〕

負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 92.6% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

〔実施例 9〕

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したほかは実施例 1-1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.0% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

〔実施例 10〕

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用したほかは実施例 1-1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 92.4% であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【表 1】

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル 放電容量維持率%
実施例 1	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.9
実施例 2	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	91.4
実施例 3	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	0.5	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	90.5
比較例 1	LiCoO ₂	人造黒鉛	なし	0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.00	82.6
実施例 4	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.4
実施例 5	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.0
実施例 6	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	89.1
実施例 7	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	88.9
比較例 2	LiCoO ₂	人造黒鉛	フルオロベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	0.99	82.9
比較例 3	LiCoO ₂	人造黒鉛	シクロヘキシルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	0.99	83.1
実施例 8	LiCoO ₂	天然黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.6
実施例 9	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.14	91.0
実施例 10	LiMn ₂ O ₄	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	0.99	92.4

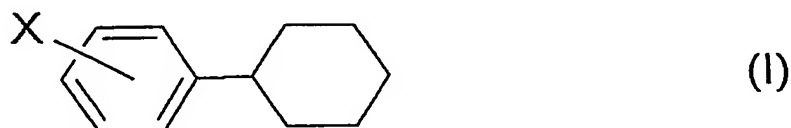
【産業上の利用可能性】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

請求の範囲

1. 正極、人造黒鉛もしくは天然黒鉛からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中が、0.1～20重量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

2. ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンが、下記一般式 (I)



(式中、Xは、ハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表される請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンが、1-ハロゲノ-4-シクロベンゼンである請求項2に記載のリチウム二次電池。

4. 非水電解液中のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼンの含有量が0.5～5重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池。

5. 非水電解液の非水溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせ、環状カーボネートとラクトンとの組み合わせ、もしくは複数の環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせである請求項1に記載のリチウム二次電池。

6. 非水電解液の非水溶媒が、ビニレンカーボネートを含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

7. 人造黒鉛もしくは天然黒鉛が、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.335~0.340nmの範囲にある黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛もしくは天然黒鉛である請求項1に記載のリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-132949 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims 1, 2; Par. Nos. [0009], [0026] (Family: none)	1, 2, 4-7
A	JP 10-275632 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Par. No. [0012] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-50398 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
28 August, 2003 (28.08.03)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2003 (09.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 746050 A1 (Sony Corp.), 04 December, 1996 (04.12.96), Full text & JP 9-50822 A Full text	1-7
A	JP 10-112335 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claim 1; Par. No. [0010] (Family: none)	1-7
A	JP 10-74537 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), Par. No. [0024] (Family: none)	1-7
A	EP 1213782 A2 (Wilson Greatbatch Ltd.), 12 June, 2002 (12.06.02), Claim 7 & JP 2002-198092 A Claim 28	5, 6
A	JP 6-275271 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 September, 1994 (30.09.94), Claim 3; Par. No. [0013] (Family: none)	5, 6
A	JP 2002-25612 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 January, 2002 (25.01.02), Par. No. [0030] (Family: none)	5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2003-132949 A (日立マクセル株式会社), 2003. 05. 09, 請求項 1, 2, 【0009】, 【0026】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7
A	JP 10-275632 A (日立マクセル株式会社), 1998. 10. 13, 【0012】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-50398 A (松下電器産業株式会社), 2002. 02. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 03

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司



4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 746050 A1 (Sony Corporation), 1996. 12. 04, 全文 & JP 9-50822 A, 全文	1-7
A	JP 10-112335 A (日立マクセル株式会社), 1998. 04. 28, 請求項 1, 【0010】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-74537 A (富士写真フイルム株式会社), 1998. 03. 17, 【0024】 (ファミリーなし)	1-7
A	EP 1213782 A2 (Wilson Greatbatch Ltd.), 2002. 06. 12, 請求項 7 & JP 2002-198092 A, 請求項 2 8	5, 6
A	JP 6-275271 A (三洋電機株式会社), 1994. 09. 30, 請求項 3, 【0013】 (ファミリーなし)	5, 6
A	JP 2002-25612 A (松下電器産業株式会社), 2002. 01. 25, 【0030】 (ファミリーなし)	5, 6